

USE OF WATER-SOLUBLE OR WATER-DISPERSIBLE CROSS-LINKED NITROGENATED COMPOUNDS IN WASHING AND CLEANING AGENTS

Patent number: WO9817764

Publication date: 1998-04-30

Inventor: MEIXNER HUBERT (DE); STEUERLE ULRICH (DE); DECKER JUERGEN (DE); PAULUS WOLFGANG (DE); BOECKH DIETER (DE); LUX JUERGEN ALFRED (DE); EHLE BEATE (DE)

Applicant: BASF AG (DE); MEIXNER HUBERT (DE); STEUERLE ULRICH (DE); DECKER JUERGEN (DE); PAULUS WOLFGANG (DE); BOECKH DIETER (DE); LUX JUERGEN ALFRED (DE); EHLE BEATE (DE)

Classification:





- international: C11D3/37; C08G73/02

- european: C08G73/02; C08G73/02A; C08G73/02R; C11D3/00B7; C11D3/37B9; C11D3/37C8; C11D3/37E; C11D3/386J






Application number: WO1997EP05744 19971017

Priority number(s): DE19961043133 19961018

Also published as:

 EP0934385 (A1)
 US6083898 (A1)
 DE19643133 (A1)
 EP0934385 (B1)

Cited documents:

 DE4225620
 EP0158260
 US3200106
 DE1922450
 DE2165900
more >>

Report a data error here

Abstract of WO9817764

The invention concerns the use of water-soluble or water-dispersible cross-linked nitrogenated compounds obtained by crosslinking (a) compounds containing at least three NH groups with (b) at least bifunctional crosslinking agents which react with NH groups, in washing and cleaning agents, in particular as soil-release agents. Preferably, the compounds (a) are selected from the group comprising oligo- and polyamines, polyalkylene polyamines, polyamidoamines, polyamidoamines grafted with (poly) ethyleneimine and mixtures thereof.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-502735
(P2001-502735A)

(43) 公表日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 8 G 73/02		C 0 8 G 73/02	
C 1 1 D 3/37		C 1 1 D 3/37	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願平10-518948
(86) (22) 出願日 平成9年10月17日 (1997.10.17)
(85) 翻訳文提出日 平成11年4月19日 (1999.4.19)
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 7 / 0 5 7 4 4
(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 1 7 7 6 4
(87) 国際公開日 平成10年4月30日 (1998.4.30)
(31) 優先権主張番号 1 9 6 4 3 1 3 3 . 6
(32) 優先日 平成8年10月18日 (1996.10.18)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,
D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I T , L
U , M C , N L , P T , S E) , J P , U S

(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国 D-67056 ルートヴ
ィッヒスハーフェン (番地なし)
(72) 発明者 フーベルト マイクスナー
ドイツ連邦共和国 D-67069 ルートヴ
ィッヒスハーフェン エーディッヒハイマ
ー シュトラーセ 45
(72) 発明者 ウルリッヒ シュトイアーレ
ドイツ連邦共和国 D-69124 ハイデル
ベルク ヘッカーシュトラーセ 33
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗剤および清浄剤中での水溶性または水分散性の架橋窒素含有化合物の使用

(57) 【要約】

本発明は、(a) 少なくとも3個のNH基を含有する化合物を (b) HN基と反応する少なくとも二官能価架橋剤で架橋することにより得られる、水溶性または水分散性の架橋窒素含有化合物の、洗剤および清浄剤中で、殊に汚れ分離剤としての使用に関する。とくに化合物 (a) は、オリゴアミンおよびポリアミン、ポリアルキレンポリアミン、ポリアミドアミン、(ポリ) エチレンイミンでグラフトされたポリアミドアミンならびにその混合物からなる群から選択されている。

【特許請求の範囲】

1. 水に可溶または分散性であり、

(a) 少なくとも3個のNH基を含有する化合物を

(b) NH基と反応する少なくとも二官能価架橋剤で架橋することにより得られる架橋窒素含有化合物の、洗剤および清浄剤中で汚れ分離剤および／または酵素安定剤としての使用。

2. 化合物(a)が、オリゴアミンおよびポリアミン、ポリアルキレンポリアミン、ポリアミドアミン、(ポリ)エチレンイミンでグラフトされたポリアミドアミン、およびその混合物からなる群から選択される、請求項1記載の使用。

3. 架橋剤(b)が、ハロゲン不含架橋剤

(1) ポリエポキシド

(2) エチレンカルボネート、プロピレンカルボネートおよび／または尿素、

(3) モノエチレン性不飽和カルボン酸およびそのエステル、アミドおよび無水物、少なくとも二塩基性カルボン酸またはポリカルボン酸、およびそのエステル、アミドおよび無水物、

(4) ポリエーテルジアミン、アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン、二官能価または多官能価アルコール、アルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、官能化ポリエステルまたはポリアミドま

たはその混合物と、モノエチレン性不飽和カルボン酸またはそのエステル、アミドまたは無水物との反応の生成物であって、官能基として少なくとも2個のエチレン性二重結合、カルボキサミド基、カルボキシル基またはエステル基を有する反応生成物

(5) 少なくとも2個のアジリジノ基を含有する、ジカルボン酸エステルとエチレンイミンとの反応の生成物、

(6) クムレンおよびポリヘテロクムレン、

(7) β -ケトエステル、 β -ケト酸および β -ケトアルデヒド、

(8) 官能化グリシジルエーテル、

ハロゲン含有架橋剤

- (9) ポリハロゲニド、
- (10) グリシジルハロゲニドおよびクロロ酢酸誘導体、
- (11) クロロホルメート、
- (12) エピクロロヒドリン、グリセロールクロロヒドリン、ポリエーテルジクロロヒドリン化合物、
- (13) ホスゲン

またはその混合物からなる群から選択されている、請求項1または2記載の使用。

4. 化合物(a)が、請求項8による一般式(I I)のアミンまたは5～50

の重合度を有するポリエチレンイミンから選択されていて、架橋剤(b)が30

0～3000の重量平均分子量を有するポリエチレングリコールのビスグリシジルエーテルである、請求項1から3までのいずれか1項記載の使用。

5. 化合物(a)がN, N, N', N' -テトラアミノプロピル-1, 2-エチレンジアミンである、請求項4記載の使用。

6. 請求項4または5のいずれか1項に定義されたような少なくとも1種の架橋窒素含有化合物および少なくとも1種の界面活性剤を包含する洗剤または清浄剤。

7. 付加的に少なくとも1種の酵素を包含する、請求項6記載の洗剤または清浄剤。

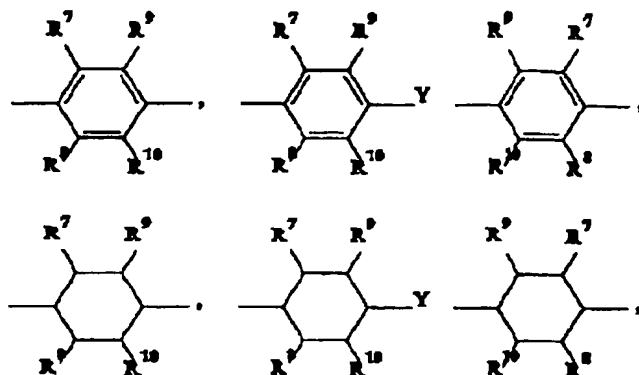
8. 式(I I)



[式中基R¹は(R²R²)N-(CH₂)_n基であり、
 基R²は水素原子または(R³R³)N-(CH₂)_n基であり、
 基R³は水素原子または(R⁴R⁴)N-(CH₂)_n基であり、
 基R⁴は水素原子または(R⁵R⁵)N-(CH₂)_n基であり、
 基R⁵は水素原子または(R⁶R⁶)N-(CH₂)_n基であり、
 基R⁶は水素原子であり、

nは2、3または4であり、および

基Xは次の基：



$-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_3-NR^{11}-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_1-[O-(CH_2)_k]_m-O-(CH_2)_1-C_{2-20}$ -アルキレン,

のいずれかであり、ここで

基Yは酸素原子、 $CR^7R^9C=O$ または SO_2 基であり、

pは2～20からの整数であり、

1およびkは互いに独立に2～6からの整数であり、mは1～40からの整数であり、

基 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は互いに独立に水素原子または $C_1\sim 6$ アルキル基であり、

および基 R^{11} は $C_1\sim 20$ アルキル、 $C_2\sim 20$ ジアルキルアミノ- $C_2\sim 10$ アルキル、 $C_1\sim 10$ アルコキシ- $C_2\sim 10$ アルキル、 $C_2\sim 20$ ヒドロキシアルキル、 $C_3\sim 12$ シクロアルキル、 $C_4\sim 20$ シクロアルキルアルキル、 $C_2\sim 20$ アルケニル、 $C_4\sim 30$ ジアルキルアミノアルケニル、 $C_3\sim 30$ アルコキシアルケニル、 $C_3\sim 20$ ヒドロ

キシアルケニル、 $C_5\sim 20$ シクロアルキルアルケニル、アリールまたは非置換かまたは $C_1\sim 8$ アルキル、 $C_2\sim 8$ ジアルキルアミノ、 $C_1\sim 8$ アルコキシ、ヒドロキシル、 $C_3\sim 8$ シクロアルキルおよび/または $C_4\sim 12$ シクロアルキルアルキルにより1～5回置換された $C_7\sim 20$ アリールアルキル基であるか、または2個の基 R^{11} は一緒に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよ

び-CH₂-CH(CH₃)-O-からのような窒素または酸素によって中断されていてもよいアルキレン鎖または1~100個のイソブチレン単位を有するポリイソブチレンを形成する]

のアミンを、請求項1、3または4に定義したような少なくとも1種の架橋剤（b）で架橋することにより得られる水溶性架橋生成物。

9. 一般式（I I）のアミンがN, N, N', N'-テトラアミノプロピルー1, 2-エチレンジアミンである、請求項8記載の水溶性架橋生成物。

【発明の詳細な説明】

洗剤および清浄剤中での水溶性または水分散性の架橋窒素含有化合物の使用

本発明は、洗剤および清浄剤中での水溶性または水分散性の架橋窒素含有化合物の使用に関する。ことに、本発明は洗剤および清浄剤中での汚れ分離剤 (soil release agent) および酵素安定剤としての架橋オリゴアミンおよびポリアミンの使用に関する。

洗剤中での窒素含有ポリマーの使用は公知である。

DE-A 3 1 2 4 2 1 0 号には、染料の移動を阻止する添加剤を有する液状洗剤が記載されている。その際、洗剤は非イオンまたは双性イオン界面活性剤を、一緒に洗濯する間着色繊維物から白色または淡色繊維物への染料の移動を妨げるポリエチレンイミン、ポリアミン、ポリアミンアミドまたはポリアクリルアミドと組合せて含有する。ポリアミンアミドは、二塩基性の飽和脂肪族 $C_3 \sim 8$ 酸のような多塩基性酸とポリアミンとの縮合により得られる。ポリマーは、水溶性と記載されるが、正確には同定されない。

DE-A 1 9 2 2 4 5 0 号には、洗浄された表面に分離した汚れの再収着を阻止する黒ずみ防止剤 (antiredeposition agent) を含有する洗剤および清浄剤が記載されている。黒ずみ防止剤としては、3 0 0 ~ 6

0 0 0 の平均分子量を有するポリエチレンイミンとジエチレントリカルボン酸から製造できるポリアミドが使用される。ジグリコール酸、チオジグリコール酸、アミノジ酢酸およびニトリロトリ酢酸との反応生成物も記述される。

DE-A 2 1 6 5 9 0 0 号においては、黒ずみ防止添加剤を含有する洗剤が記述されている。黒ずみ防止添加剤として 4 3 0 ~ 1 0 0 0 0 の分子量を有するポリエチレンイミンと $C_8 \sim 18$ アルキルグリシドエーテルとの反応生成物が使用され、これはさらにエチレンオキシドと反応していてもよい。

さらに、洗剤中に、洗濯工程において洗濯浴液から繊維物もしくは繊維物の繊維上に可逆的に付着する汚れ分離剤を使用することは公知である。かかる汚れ分離剤で処理した繊維物が汚れた場合、付着した汚れ分離剤が次の洗濯の際に改善された汚れの分離を惹起する。それで、この汚れ分離作用は洗濯の際に繊維物の可逆的汚

れ防止仕上げ加工である。ポリエチレンオキシドとエチレングリコールおよび／またはプロピレングリコールおよび芳香族および／または脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルのような種々の汚れ分離剤が公知である。たとえばDE-A 4344357号には、エチレングリコールテレフタレート基およびポリエチレングリコールテレフタレート基を有する汚れ分離ポリマーが記載されている。

さらに、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースのような変性セルロースも使用された。US 4138352号には、汚れ分離剤としての非イオン界面活性剤および低い分子量を有するヒドロキシブチル化メチルセルロースの組合せが記載されている。

EP-A 0042187号には、少量の置換ポリアミンを含有する洗剤組成物が記載されている。その際、ポリアミンは長鎖アルキル基またはアルケニル基によって置換されている。さらに、このポリアミンは異なる窒素原子で少なくとも2個のアルキレンオキシド基によって置換されていてもよい。この組成物は、殊に改善された汚れ分離作用を示す。

本発明の課題は、とくに同時に酵素安定剤として作用し、かつ有利な性質プロフィルを有する、洗剤および清浄剤用の汚れ分離剤を提供することである。

この課題は本発明により、

- (a) 少なくとも3個のNH基を含有する化合物を
- (b) NH基と反応する少なくとも二官能価架橋剤 (bifunctional linker) で架橋することにより得られる、水溶性または水分散性の架橋窒素含有化合物を、洗剤および清浄剤中で使用することにより解決される。

NH基は、第一級アミノ基 (NH_2) および／または第二級アミノ基 (NH) で存在しうる。

その際、本発明による窒素含有化合物は、とくに汚れ分離剤としておよび／または酵素安定剤として使用される。その際、汚れ分離作用は、恐らく上述した繊維物上への洗濯浴液からの薬剤の付着に基づく。それで、汚れ分離作用もしくは汚れ分離効果は、数回洗濯する際に現れる。これは、一次洗濯効果または汚れ除去

(soil removal) 効果とは区別しなければならない。汚れ除去効果は、わ僅かに汚れた前処理しない織物を最初に洗濯する際の汚れの分離に関する。エチレンオキシドでエトキシ化されたポリアミンは、屢々一次洗濯効果または汚れ除去効果を示す。意外にも、殊にポリエーテル鎖により架橋されたオリゴアミンおよびポリアミンは、汚れ分離作用を示すことが判明した。付加的な酵素安定化作用は予想外であった、それというのもこれまで、主としてポリオールとのホウ酸誘導体およびアルキルホウ酸またはアリールホウ酸が安定化添加剤として使用されたからである。

その際、本発明により使用される化合物は、液状または固形で存在しうるヘビデューター洗剤、着色織物用洗剤のような多数の洗剤配合物において有利な性質を示す。

化合物 (a)

本発明により使用される架橋窒素含有化合物は、(a) 少なくとも3個のNH基を含有する化合物の架橋により得られる。その際化合物 (a) はとくに、オリ

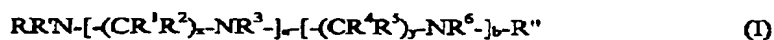
ゴアミンおよびポリアミン、ポリアルキレンポリアミン、ポリアミドアミン、(ポリ)エチレンイミンでグラフトされたポリアミドアミン、ならびにその混合物から選択される。成分 (a) としては、ポリアルキレンポリアミンが挙げられる。ポリアルキレンポリアミンは、この関連においては、少なくとも3個のNH基を含有する化合物、たとえばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジアミノプロピルエチレンジアミン、トリスアミノプロピルアミンおよびポリエチレンイミンを意味する。ポリエチレンイミンは、とくに少なくとも300の平均分子量(M_w)を有する。ポリエチレンイミンの平均分子量は100000までであってもよい。工業的にとくに重要なのは、600~25000の平均分子量を有するポリエチレンイミンの使用である。

5、6、10、20、35および100の重合度 n を有するポリエチレンイミンホモ重合体も好まれる。これらのポリエチレンイミンホモ重合体は、含水または無水に製造するか、または脱水することができる。相応するポリエチレンイミ

ンの合成は、例中に記載されている。

さらにポリエチレンイミンは、部分的に変性、たとえば本発明の1実施形により安息香酸で疎水性化されていてもよい。

本発明の1実施形により、ポリアルキレンポリアミンは一般式（I）：



〔式中基R、R' およびR''、R¹、R²、R⁴およびR⁵は、互いに独立に水素原子、線状または枝分れ鎖C₁~20アルキル基、-アルコキシ基、-ヒドロキシアルキル基、-(アルキル)-カルボキシ基、-アルキルアミノ基、C₂~20アルケニル基またはC₆~20アリール基、-アリールオキシ基、-ヒドロキシアリール基、-アリールカルボキシ基または-アリールアミノ基を表し、これらは場合により置換されていてもよく、基R³およびR⁶は互いに独立に水素原子、場合により置換された線状または枝分れ鎖C₁~20アルキル基またはC₆~20アリール基または基〔(CR⁷、R⁸)_z-NR⁹〕_cR¹⁰であり、ここで基R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は互いに独立に、R、R'、R''、R¹、R²、R⁴、R⁵につき上記のように定義されているか、またはカルボキシメチル基、カルボキシエチル基、ホスホメチル基またはカルバモイルエチル基であり、x、yおよびzは互いに独立に2、3または4の値を有し、a、bおよびcは互いに独立に0~300の整数値を有し、その際分子中に少なくとも3個のNH基が存在する〕のアミンから選択されている。

とくに、上記のアミン中に窒素原子の5~100%

、とくに10~95%が第一級または第二級アミノ基中に存在する。

本発明の1実施形により、上記アミンは80~150000、とくに100~50000、とくに好ましくは110~10000、殊に129~5000の数平均分子量を有する。

一般式（I）によるアミンないしはポリアルキレンポリアミンは、ブロックポリマーないしはブロックコポリマーであるか、または本発明の1実施形により、

ランダムに分布されたブロックを有するポリマーまたは全てランダムに分布されたポリマーであってもよい。

他の適当な化合物 (a) は、ポリアミドアミンである。これらは、たとえば4～10個の炭素原子を有するジカルボン酸を、分子中にとくに3～20個の塩基性窒素原子を含有するポリアルキレンポリアミンと反応させることにより得られる。その際、反応生成物中に少なくとも3個のNH基が存在すべきである。適当なジカルボン酸は、たとえばコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、スベリン酸、セバシン酸またはテレフタル酸である。カルボン酸からなる混合物、たとえばアジピン酸とグルタル酸またはマレイン酸とアジピン酸の混合物またはBASF AGのソコラ

ン (S o k o l a n ®) D C S の よ う な 工 業 的 ジ カ ル

ボン酸混合物も使用することができる。好ましくは、

アジピン酸またはソコランDCSは、ポリアミドアミンを製造するために使用される。ジカルボン酸と縮合させる適当なポリアルキレンポリアミンは、上記に既に挙げられていて、たとえばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラミン、ジヘキサメチレントリアミン、アミノプロピルエチレンジアミンおよびビスアミノプロピルエチレンジアミンである。ポリアルキレンポリアミンは、ポリアミドアミンの製造の際に混合物の形で使用することもできる。しかし、ポリアミドアミンの製造はとくに希釈剤なしで製造されるが、場合により不活性溶剤中で行うこともできる。ジカルボン酸とポリアルキレンポリアミンとの縮合は、たとえば100～220℃の範囲内の高めた温度行われる。反応の際に形成した水は、反応混合物から留去される。縮合は、場合により、4～8個の炭素原子を有するカルボン酸のラクトンまたはラクタムの存在で行うこともできる。通例ジカルボン酸1モルあたりポリアルキレンポリアミン0.8～1.4モルが使用される。こうして得られるポリアミドアミンは、第一級および第二級アミノ基を有し、第三級窒素原子を含有し、水に可溶である。

さらに、成分（a）として、エチレンイミンでグラフトされたポリアミドアミンが挙げられる。この種の生成物は、エチレンイミンを酸またはルイス酸、たと

えば硫酸、リン酸または三フッ化ホウ素エーテレートが存在で、上記に記載したポリアミドアミンに作用させることによって製造できる。記述した条件下に、エチレンイミンをポリアミドアミンにグラフトさせる。たとえばポリアミドアミン中の塩基性窒素原子団あたり1～20個のエチレンイミン単位をグラフトさせることができる、つまりポリアミドアミン100重量部に対しエチレンイミン約10～1000重量部、とくに3～500重量部が使用される。

上記に記載したポリアルキレンポリアミンは、部分的にアミド化されていてもよい。この種の生成物は、たとえばポリアルキレンポリアミンとモノカルボン酸または一塩基性カルボン酸と一価C₁～C₄アルコールからのエステルとの反応によって製造される。ポリアルキレンポリアミンは、後続反応のためにとくに1～30%、通常わずか20%までアミド化される。アミド化されたポリアルキレンポリアミンは、架橋剤（b）と反応させることができるようにするため、なお少なくとも3個の遊離NH基を有しなければならない。ポリアルキレンポリアミンのアミド化のために、たとえば1～28個の炭素原子を有するモノカルボン酸を使用することができる。適当なカルボン酸は、たとえばギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、サリチル酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸およびベヘン酸ならびに椰子油脂肪

酸のような天然に存在する脂肪酸混合物である。アミド化は、たとえばポリアルキレンポリアミンとアルキルジケテンとの反応により行うことができる。

ポリアルキレンポリアミンは、部分的に第四級化された形で（a）群の化合物として使用することもできる。適当な第四級化剤は、たとえば塩化メチル、塩化エチル、塩化ブチル、エピクロロヒドリン、塩化ヘキシルのようなハロゲン化アルキルおよび塩化ベンジルならびに硫酸ジメチルおよび硫酸ジエチルである。第四級化ポリアルキレンポリアミンを（a）群の化合物として使用する場合、第四級化度は、架橋剤（b）との反応のために十分な遊離NH基が利用できるように

するため、有利には1～30%、通常わずか20%までである。

群(a)の化合物からは、とくに平均分子量300～25000、とくに300～3000のポリエチレンイミンおよびエチレンイミンでグラフトされたポリアミドアミンが使用される。

次式：



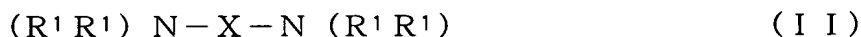
の反復単位を含有するポリマー(a)は、同様に本発明により使用できる。これは殊に、そのホルムアミド基が少なくとも部分的に、とくに5～100モル%がけん化によりアミノ基に変換されているオリゴ/ポリビニルホルムアミドおよびビニルホルムアミドのコポ

リマーを意味する。好ましくは、そのホルムアミド基20～100モル%、殊に40～100モル%がけん化によりアミノ基に変換されているオリゴ/ポリビニルホルムアミドが使用される。けん化は、アルカリ性媒体ならびに酸性媒体中で行うことができる。

本発明の1実施形によれば、これらのポリマーは80～150000、とくに100～50000、とくに好ましくは110～10000、殊に129～5000の数平均分子量を有する。

本発明により使用されるアミンないしはポリアミンの製造は、公知方法により行われる。

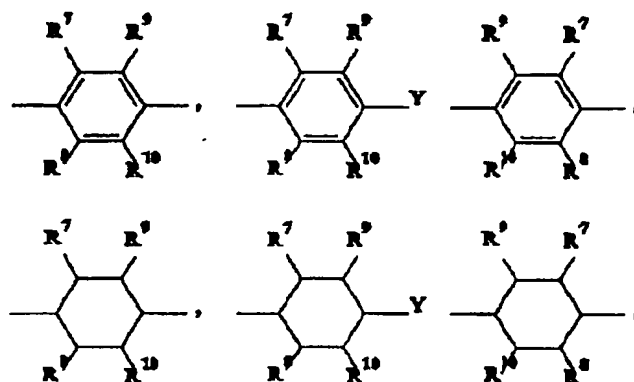
本発明の1実施形により、成分(a)は一般式(II)：



[式中基 R^1 は水素原子または基 $(R^2 R^2) N - (CH_2)_n$ であり、
基 R^2 は水素原子または基 $(R^3 R^3) N - (CH_2)_n$ であり、
基 R^3 は水素原子または基 $(R^4 R^4) N - (CH_2)_n$ であり、
基 R^4 は水素原子または基 $(R^5 R^5) N - (CH_2)_n$ であり、
基 R^5 は水素原子または基 $(R^6 R^6) N - (CH_2)_n$ であり、
基 R^6 は水素原子であり、

nは2、3または4の値を有し、かつ

基Xは次の基



$-(CH_2)_p$, $-(CH_2)_3-NR^{11}-(CH_2)_3$, $-(CH_2)_1-[O-(CH_2)_k]_m-O-(CH_2)_1-C_{2-20}$ -アルキレン,

のいずれかであり、ここで

基Yは酸素原子、基C R⁷ R⁹ C=OまたはS O₂であり、

pは2～20の整数値を有し、

1およびkは互いに独立に2～6の整数値を有し、mは1～40の整数値を有し、

基R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は互いに独立に水素原子またはC₁～6アルキル基であり、

および基R¹¹はC₁～20アルキル基、C₂～20ジアルキルアミノ-C₂～10アルキル基、C₁～10アルコキシ-C₂～10アルキル基、C₂～20ヒドロキシアルキル基、C₃～12シクロアルキル基、C₄～20シクロアルキルアルキル基、C₂～20アルケニル基、C₄～30ジアルキルアミノアルケニル基、C₃～30アルコキシアルケニル

基、C₃～20ヒドロキシアルケニル基、C₅～20シクロアルキルアルケニル基、場合によりC₁～8アルキル基、C₂～8ジアルキルアミノ基、C₁～8アルコキシ基、ヒドロキシ基、C₃～8シクロアルキル基および／またはC₄～12シクロアルキルアルキル基により1～5回置換されたアリール基またはC₇～20アラルキル基であるか、または2個の基R¹¹は一緒になって場合により窒素または酸素により中

断された、たとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよび $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ または1~100個のイソブチレン単位を有するポリイソブチレンからのアルキレン鎖を生じ、

その際窒素原子の5~100%は第一級または第二級アミノ基中に存在する]のアミンから選択されている。

一般式 I I の基 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は、 $\text{C}_1\sim 6$ アルキル基、好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基およびイソプロピル基のような $\text{C}_1\sim 3$ アルキル基、とくに好ましくはメチル基およびエチル基であり、殊にメチル基またはとくに水素を表し、その際基 R^7 および R^8 ならびに R^9 および R^{10} はとくに同じである。

本発明による基 R^{11} の例は、 $\text{C}_1\sim 20$ アルキル基、とくに $\text{C}_1\sim 12$ アルキル基、たとえばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル

基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 sec -ペンチル基、ネオペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、 sec -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、イソヘプチル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、 n -ノニル基、イソノニル基、 n -デシル基、イソデシル基、 n -ウンデシル基、イソウンデシル基、 n -ドデシル基、およびイソドデシル基、とくに好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基および $tert$ -ブチル基のような $\text{C}_1\sim 4$ アルキル基、フェニル基、1-ナフチル基および2-ナフチル基のようなアリール基、好ましくはフェニル基、ベンジル基、1-フェネチル基、2-フェネチル基、1-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基、1-フェニルブチル基、2-フェニルブチル基、3-フェニルブチル基および4-フェニルブチル基のような $\text{C}_7\sim 20$ アラルキル基、好ましくは $\text{C}_7\sim 12$ フェニルアルキル基、特に好ましくはベンジル基、1-フェネチル基および2-フェネチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメ

チルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2,

3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、3-n-プロピルフェニル基および4-n-プロピルフェニル基のような $C_{7\sim 20}$ アルキルアリール基、好ましくは $C_{7\sim 12}$ アルキルフェニル基または1~100個、好ましくは1~70個、とくに好ましくは1~50個のイソブチレン単位を有するポリイソブチレン基である。

一般式 (I I) によるアミンの製造は、とくにWO 96/15097号に記載された方法により行われる。

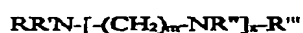
該アミンは、とくに一般式 $NH_2 - (CH_2)_n - NH_2$ [式中nは2~20の整数値を有する] のジアミンから製造される。適当なかかるジアミンの例は、1, 2-エチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 4-ブチレンジアミンおよび1, 6-ヘキサメチレンジアミンである。同様に、好ましくはN, N, N', N'-テトラアミノプロピル-1, 2-エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラアミノプロピル-1, 3-プロピレンジアミン、N, N, N', N'-テトラアミノプロピル-1, 4-ブチレンジアミンおよびN, N, N', N'-テトラアミノプロピル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンのような第一

級テトラアミノアルキルアルキレンジアミンが使用される。

デンドリマー (dendrimer) アミンとも呼ばれる本発明によるアミン (I I) ないしはその前駆物質の好ましい例は、N, N, N', N'-テトラアミノプロピルエチレンジアミン (次にN6アミンと呼ぶ)、ならびにこれからアミノプロピル化により製造できる、そのN原子の数により呼ばれるデンドリマーアミン、たとえばBASF AGのN14、N30、N62およびN128アミンである。これらのアミンは、その窒素原子における水素原子がアミノ (n-プロピル) 基により置換されているエチレンジアミンの基本骨核を有する。その際末端位のアミノ基は、再び相応するアミノプロピル基により置換されていてもよい (N1

4アミン)等。これらのアミンの製造方法は、WO 96/15097号に記載されている(エチレンジアミンから出発)。これら本発明によるアミンの同様に好ましい例は、上述のようなエチレンジアミンのかわりにブチレンジアミンから出発して製造された、WO 93/14147号に記載されているような相応するNアミンである。かかるアミンは、オランダ国に住所を有するD s M N. V.により製造および販売される。

さらに、本発明による好ましい成分(a)は、下記式:



[式中基R、R'またはR''は互いに独立に水素原子、C₁~20アルキル基、C₂~20アルケニル基またはC₆~20アリール基であり、
基R''は水素原子であるかまたは基-(CH₂)_o-[NH-(CH₂)_m]-p-NH₂またはヒドロキシアルキル基またはアルコキシ基であり、
xは1~10の整数値を有し、
mは2~4の整数値を有し、
oは2~4の整数値を有し、かつ
pは0~10の整数値を有する]のポリアミンである。

次の一般式のアミン:



[式中mは値2、3または4を有し、xは1~10の整数値を有する]、



[式中基RおよびR'は互いに独立にC₁~20アルキル基、C₂~20アルケニル基またはC₆~20アリール基であり、
mは値2、3または4を有し、かつ
xは1~10の整数値を有する]、



[式中基Rは水素原子であるかまたはC₁~20アルキル基、C₂~20アルケニル基またはC₆~20アリール基である]、



[式中mは値2、3または4を有し、
 oは値2、3または4を有し、
 xは0～10の整数値を有し、
 pは0～10の整数値を有し、かつ
 xおよびpの合計は ≥ 1 である] がとくに好ましい。

好ましい化合物(a)は、N, N, N', N' -テトラアミノプロピル-1, 2-エチレンジアミンまたは5～500、とくに5～50の重合度を有するポリエチレンイミンである。

架橋剤(b)

上記に記載した窒素含有化合物を、NH基と反応する少なくとも1種の、少なくとも二官能価架橋剤と反応させて、水溶性または水分散性の架橋窒素含有化合物を得る。とくに、架橋剤(b)はハロゲン不含架橋剤

- (1) ポリエポキシド、
- (2) エチレンカルボネート、プロピレンカルボネートおよび／または尿素、
- (3) モノエチレン性不飽和カルボン酸およびそのエステル、アミドおよび無水物、少なくとも二塩基性カルボン酸またはポリカルボン酸ならびにそのエステル、アミドおよび無水物、
- (4) ポリエーテルジアミン、アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン、二官能価または多官能価アルコール、アルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、官能化ポリエステルまたはポリアミドまたはその混合物と、モノエチレン性不飽和カルボン酸またはそのエステル、アミドまたは無水物との反応生成物、その際反応生成物は官能基として少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合、カルボン酸アミド基、カルボキシル基またはエステル基を有する、
- (5) 少なくとも2個のアジリジノ基を含有する、ジカルボン酸エステルとエチレンイミンとの反応生成物、
- (6) クムレンおよびポリヘテロクムレン、
- (7) β -ケトエステル、 β -ケト酸および β -ケトアルデヒド、
- (8) 官能化グリシジルエーテル、

ハロゲン含有架橋剤

- (9) ポリハロゲニド、
 - (10) グリシジルハロゲニド、
 - (11) クロロホルメートおよびクロロ酢酸誘導体、
 - (12) エピクロロヒドリン、グリセリンジクロロヒドリン、ポリエーテルジクロロヒドリン化合物、
 - (13) ホスゲン、
- またはその混合物

からなる群から選択されている。

官能化グリシジルエーテル(8)は、たとえばグリシジルアクリレートまたはプロペン-3-グリシジルエーテルである。

群(2)のエチレンカルボネート、プロピレンカルボネートおよび／または尿素からは、とくにプロピレンカルボネートが使用される。

群(3)からのモノエチレン性不飽和カルボン酸およびそのエステル、アミドおよび無水物は、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、アクリレートまたは第一級または第二級アミンからのアクリルアミドである。その際アルコール基は1~22個、とくに1~18個のC原子を有し、アミン残基は0~12個のC原子を有する。少なくとも二塩基性カルボン酸またはポリカルボン酸は、飽和または不飽和であってもよい。例は、酒石酸およびその類似体、ならびにC₂~50ジカルボン酸、殊に線状C₂~50アルキレンジカルボン酸、ならびにそのエステル、アミドまたは無水物である。エステルまたはジエステルは、C₁~22アルコールで形成することができ、アミドおよびジアミドはC₁~22基を有することができる。

適当なジカルボン酸エステルの例は、シュウ酸ジメチルエステル、シュウ酸ジエチルエステル、シュウ酸ジイソプロピルエステル、コハク酸ジメチルエステル、コハク酸ジエチルエステル、コハク酸ジイソプロピ

ルエステル、コハク酸ジn-プロピルエステル、コハク酸ジイソブチルエステル

、アジピン酸ジメチルエステル、アジピン酸ジエチルエステルおよびアジピン酸ジイソプロピルエステルである。

不飽和酸は、たとえばマレイン酸、イタコン酸およびその無水物またはエステルである。

ポリカルボン酸の例は、クエン酸、プロパントリカルボン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ブタンテトラカルボン酸、ならびに高級ポリカルボン酸である。さらに、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸またはその混合物の重合体も使用することができる。無水マレイン酸およびイソブテンまたはジイソブテンからのコポリマーのような $C_{2\sim 30}$ オレフィンとのコポリマーも使用することができる。その際、無水物基はエステルまたはアミドに変換されていてもよい。適当な重合体の例は、EP-A 0 2 7 6 4 6 4号、US 3 8 1 0 8 3 4号、GB-A 1 4 1 1 0 6 3号およびUS 4 8 1 8 7 9 5号に記載されている。

さらに、記述したすべての酸の塩を使用することができる。

群(4)の例は、ポリエーテルジアクリル酸、ージアクリル酸エステルおよびージアクリル酸アミド、たとえば1～50個のエチレンオキシド単位を有しおよびエステル中のアルコール基が1～22個のC原子を有する化合物およびアンモニア、 $C_{1\sim 22}$ 基を有する

第一級または第二級アミンから形成されていてもよいアミドである。他の例は、エチレンジアミンジアクリレート、ならびにポリエーテルジアミンジアクリレートである。その際、アクリレートのアルコール基は、再び1～22個のC原子を有し、ポリエーテル部分は0～50個の反復単位を有してもよい。さらに、ポリエーテルブロックはエチレンオキシド単位の外にプロピレンオキシド単位またはTHF単位から構成されていてもよい。1例は、ポリーTHFージアミンジアクリレートまたはーアクリルアミドまたはーアクリル酸である。アミン官能価は、最初に述べたアミンから由来することもできる。

その際、アクリレート基はマイケル付加によりアミン基に結合している。アクリレート基は、アミド結合によりポリエーテルジアミンのアミン基と結合していてもよいので、分子は2個のエチレン性不飽和基を有する。相応に、ポリーTH

F-ジアクリルアミドも使用できる。さらに、2個以上のNH基がマイケル付加によりアクリレートに付加されているポリイミンジ-および-ポリアクリレートを使用することができる。ポリアミン-ジアクリレートならびにポリイミン-M A-モノアミドないしはポリアミン-M A-モノアミドも、相応に使用できる。その際、ポリイミンないしはポリアミン中の末端位のアミノ基は、その都度1分子の無水マレイン酸(MA)と反応して相応するモノ

アミドを形成している。その際、マレイン酸の残存酸官能価は、エステルまたはアミドにより置換されていてもよい。ポリエーテルジアミンジマレイン酸モノアミド、つまりその両末端位のアミノ基がその都度無水マレイン酸1分子と反応してアミドを形成しているポリエーテルジアミンも同様に使用できる。無水マレイン酸の残存酸官能価は、同様にエステルまたはアミドとして存在することができる。その際、ポリエーテルジアミン、ポリイミンまたはポリアミンは、とくに5~50個の反復単位を有する。

一般に得られた生成物は、官能基として少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合、カルボン酸アミド基、カルボキシル基またはエステル基を有すべきである。アミンまたはグリコールと無水マレイン酸との反応生成物、たとえばアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンジイミンまたはポリプロピレンジイミンは、とくに400~100000の範囲内の分子量を有する。無水マレイン酸と分子量400~5000の α , ω -ポリエーテルジアミンとの反応生成物、分子量129~500000のポリエチレンジイミンと無水マレイン酸との反応生成物ならびにエチレンジアミンまたはトリエチレントトラミンと無水マレイン酸との最大1:2のモル比の反応生成物がとくに好ましい。ポリエーテルジアミン、アルキレンジアミンおよびポリアルキレンポリアミンは、無水マレイ

ン酸とマイケル付加により反応していてもよい。

群(5)の化合物の例は、 $C_{2\sim 50}$ ジカルボン酸、殊に線状アルキレンジカルボン酸とエチレンジイミンとの反応生成物である。1例は β -1-アジリジノエチルオキサリルアミドである。

群(6)のクムレンおよびポリヘテロクムレンの例は、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネートならびに式： $O=C=N-X-N=C=O$ および $S=C=N-X-N=C=S$ [式中Xは $C_1\sim 22$ アルキレン基または $C_6\sim 20$ アリーレン基である]の化合物である。

β -ケトエステル、 β -ケト酸および β -ケトアルデヒド(7)は、式： $R^1-C(=O)-CR^2R^3-C(=O)-R^4$ [式中基 $R^1\sim R^3$ は水素原子または $C_1\sim 12$ アルキル基であってもよく、 R^4 は水素、OHまたは $C_1\sim 22$ アルコキシ基であってもよい]を有することができる。

ポリエポキシド(1)はたとえば、ポリエチレングリコールのビスクロロヒドリンのようなビスクロロヒドリンからアルカリ性条件下に製造されるポリアルキレングリコールビスグリシジルエーテルである。アルキレングリコールは、とくに2~10個のC原子を有し、殊にエチレングリコール、1-メチルエチレングリコールまたは1-エチルエチレングリコールである。

殊に線状のとくに $C_2\sim 12$ アルカンジオールのアルカンジオールビスグリシジルエーテルも同様に使用できる。例はブタンジオールビスグリシジルエーテルおよびヘキサンジオールビスグリシジルエーテルである。

さらに、置換されていてもよいベンゼン核またはジメチルシクロヘキサン核から誘導されるアリールジオールビスグリシジルエーテルおよび環状アルキルビスグリシジルエーテルを使用することができる。ビスエチレンオキシドおよび線状 $C_1\sim 12$ アルキレン基により分離されているエチレンオキシド単位のようなビスエポキシドも同様に使用できる。

ハロゲン含有架橋剤は、たとえばジクロロメタンまたは1, 2-ジクロロエタンのような線状 $C_1\sim 10$ アルキレンジクロリドのようなポリハロゲニド(9)である。さらに、ポリハロゲニドは、ポリエチレンオキシドまたはメチル基またはエチル基により置換されたエチレンオキシドから誘導することができる。同様に、これはポリ-THF-分子中に存在することができ、その際ハロゲニドはポリマー鎖の末端に存在する。その際、2個のハロゲン原子を有する相応するポリエーテルのランダムポリマーまたはブロックコポリマーを使用することができる。

その際、重量平均分子量は、とくに300～3000である。

使用できるグリシジルハロゲニド(10)は、ハロ

ゲンアルカンまたは芳香族ハロゲン化合物のエピクロロヒドリンおよびグリシジルエーテルである。架橋剤(9)および(10)ならびに下記架橋剤のハロゲン原子は、とくに塩素原子または臭素原子、殊に塩素原子である。

グリセリンジクロロヒドリン化合物ならびにポリエーテルジクロロヒドリン化合物(12)は、エピクロロヒドリンおよび相応するアルコール、つまりグリセリンまたはポリエチレングリコールから製造される。ポリマー架橋剤は、一般に100～10000、とくに300～3000の重量平均分子量を有する。とくに好ましい架橋剤は、ポリエチレングリコールのビスクロロヒドリンおよびビスグリシジルエーテルである。その際、ビスグリシジルエーテルはアルカリ性条件下に製造できる。

架橋窒素含有化合物の製造

本発明による水溶性反応生成物は、成分(a)の化合物を成分(b)の架橋剤と反応させることにより得られる。反応は、とくに水性媒体中で実施される。成分(a)および(b)の縮合は、たとえば0～200℃、とくに20～160℃の温度において実施される。縮合を水溶液中で行い、水の沸点以上の温度で作業する場合、反応は圧密に密閉された装置中で実施される。しかし縮合は、溶剤不在または反応成分に対して不活性の溶剤、たとえば高沸点エーテル(ジエチレン

グリコールジメチルエーテル)、テトラヒドロフラン、ポリオール、トルエン、キシレン、他の高沸点置換芳香族化合物または市販の50～300℃の沸点範囲を有する炭化水素留分中で行うことができる。水溶液中で縮合する場合、反応混合物のpH値はたとえば2～12、とくに5～11である。大抵の場合、反応成分を水に溶解する際に生じるpH値で縮合させる。生じる水溶性縮合生成物の水溶液中での濃度は、たとえば10～90重量%であり、とくに20～80重量%の範囲内にある。室温で水中の少なくとも5重量%溶液を形成しうるかかる反応生成物は、水溶性と見なされる。成分(a)および(b)の化合物の縮合は、と

くに水溶液中で行われ、20℃で20重量%水溶液は少なくとも100mPa s、とくに100～15000mPa sの粘度（ブルックフィールド粘度計において20℃およびpH7で測定）を有する水溶性縮合生成物が生じるように実施される。

縮合においては、成分（a）の少なくとも1種の化合物50～99.9重量%、とくに60～99.5重量%および成分（b）の少なくとも1種の化合物0.1～50重量%、とくに0.5～40重量%を含有する混合物を反応させる、その際成分（a）および（b）の合計は常に100重量%である。

殊にオリゴアミンまたはポリアミンおよび二官能化ポリエチレングリコールブロックを使用する場合、反

応条件およびモル比により、定義された大きさ、鎖長および分子量分布の、アミンおよびポリエチレングリコールブロックから構成された網状構造を有するポリマーが生じる。本発明による化合物は、織物を洗濯する際の汚れ分離を、一方では汚れ分離作用により、他方では酵素の効力を高める酵素安定作用により改善する。最近の洗剤中に含有されている、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、アミラーゼおよびペルオキシダーゼのような、洗濯能率の改善に役立つ酵素は、洗剤配合物中で不安定および失活条件に曝されている。これらの条件は、たとえば界面活性剤系、漂白系、アルカリ等のような配合物の種々の成分により惹起される。殊に液状洗剤配合物中では、この問題は頻繁に起きる、それというのも洗剤内容物の可動性により酵素は接触に対し保護されていないからである。本発明による架橋化合物は、酵素の安定化ないしは保持を生じ、それで酵素は洗濯プロセス中にその完全な作用を発揮することができる。

本発明による架橋窒素含有化合物、殊に架橋ポリアミンの既に少量の添加の際、カラー洗剤（color detergent）、ヘビーデューティー洗剤またはコンパクト洗剤配合物の汚れ分離作用が改善される。本発明による化合物は恐らく洗濯浴液から織物上に付着する。こうして処理された織物が汚れる場合、織物に適用された化合物は次の洗濯の際明らかに改善された汚れ分離を

惹起する。本発明による化合物は殊に、たとえば使用したモーター油、口紅、メーキャップまたは靴クリームのような脂肪ないしは油性汚れおよび顔料粒子の組合せからなる汚れに有効である。化合物はポリエステル織物またはポリエステル含有織物の洗浄の際にとくに有利である。

それで、本発明は上記に定義されているような少なくとも1種の架橋窒素含有化合物および少なくとも1種の界面活性剤を含有する洗剤および清浄剤にも関する。とくに、洗剤および清浄剤は付加的に少なくとも1種の酵素を含有する。

さらに、本発明による洗剤は洗剤中に使用される通常の成分、たとえばビルダー、界面活性剤、漂白剤、酵素および他の内容物を含有することができる。該成分に関しては以下に記載する。

ビルダー

本発明による（ポリアルキレンポリ）アミンと組合せるのに適当な無機ビルダー（A）は、就中結晶性または非晶質の、殊にゼオライトのようなイオン交換作用を有するアルミノケイ酸塩である。種々のタイプのゼオライト、殊にゼオライトA、X、B、P、MAPおよびHSがそのNa形またはNaが部分的にLi、K、Ca、Mgまたはアンモニウムのような他のカチオンと交換されている形で適当である。適当なゼオライトは、たとえばEP-A 0 0 3 8 5 9 1号、EP-

A 0 0 2 1 4 9 1号、EP-A 0 0 8 7 0 3 5号、US 4 6 0 4 2 2 4号、GB-A 2 0 1 3 2 5 9号、EP-A 0 5 2 2 7 2 6号、EP-A 0 3 8 4 0 7 0号およびWO 9 4 / 2 4 2 5 1号に記載されている。

適当な結晶性ケイ酸塩（A）は、たとえば二ケイ酸塩または層状ケイ酸塩、たとえばSKS-6（製造業者：Hoechst AG）である。ケイ酸塩は、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニウム塩の形で、とくにNa、LiおよびMgのケイ酸塩として使用することができる。

ポリマー構造を有するメタケイ酸ナトリウムのような非晶質ケイ酸塩またはブリテシル（Britesil[®]）H 2 O（製造業者：オランダ国に住所を有するAkzo N. V.）も同様に使用できる。

炭酸塩を基礎とする適当な無機ビルダー物質は、炭酸塩および炭酸水素塩である。これらは、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニウム塩の形で使用することができる。とくに、Na、Li および Mg の炭酸塩ないしは炭酸水素塩、殊に炭酸ナトリウムおよび／または炭酸水素ナトリウムが使用される。

無機ビルダーとしての通常のリン酸塩は、三リン酸五ナトリウムのようなポリリン酸塩である。

記述した成分 (A) は、単独でまたは相互の混合物で使用する事ができる。無機ビルダー成分としては

、アルミノケイ酸塩および炭酸塩からなる、殊にゼオライト、就中ゼオライト A およびアルカリ金属炭酸塩、就中炭酸ナトリウムからなる、重量比 98 : 2 ~ 20 : 80、殊に 85 : 15 ~ 40 : 60 の混合物が特に重要である。この混合物のほかに、なお他の成分 (A) が存在しうる。

好ましい 1 実施形において、本発明による織物用洗剤配合物は、低分子量、オリゴマーまたはポリマーのカルボン酸、殊にポリカルボン酸、またはホスホン酸またはその塩、ことに Na 塩または K 塩の形の有機コビルダー (B) 0.1 ~ 20 重量%、殊に 1 ~ 12 重量%を含有する。

(B) の適当な低分子量カルボン酸またはホスホン酸は、たとえば：

コハク酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタテトラカルボン酸および $C_2 \sim C_{16}$ アルキル基ないしはアルケニル基を有するアルキルおよびアルケニルコハク酸のような $C_4 \sim C_{20}$ ジー、トリーおよびテトラカルボン酸；

リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、グルタル酸、クエン酸、ラクトビオン酸およびサッカロースモノー、ジーおよびトリカルボン酸のような $C_4 \sim C_{20}$ ヒドロキシカルボン酸；

ニトリロトリ酢酸、 β -アラニンジ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、セリンジ酢酸、イソセリンジ酢

酸、メチルグリシンジ酢酸およびアルキルエチレンジアミントリ酢酸のようなアミノポリカルボン酸；

ヒドロキシエタンジホスホン酸のようなホスホン酸の塩である。

(B) の適当なオリゴマーまたはポリマーのカルボン酸は、たとえば：

たとえばEP-A 0 4 5 1 5 0 8号およびEP-A 0 3 9 6 3 0 3号に記載されているようなオリゴマレイン酸；

不飽和C₄～C₈ジカルボン酸のコポリマーおよびターポリマー、その際モノマーとして下記群からのモノエチレン性不飽和モノマー

群(i)からのモノマーは95重量%までの量で、

群(ii)からのモノマーは60重量%までの量で、

および

群(iii)からのモノマーは20重量%までの量で重合導入されていてもよい。

この場合、不飽和C₄～C₈ジカルボン酸としては、たとえばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびシトラコン酸が適当である。マレイン酸が好ましい。

群(i)は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸およびビニル酢酸のようなモノエチレン性不飽和C₃～C₈モノカルボン酸を包含する。好ましくは、群(ii)からアクリル酸およびメタクリル酸が使用される。

群(ii)は、モノエチレン性不飽和C₂～C₂₂オレフィン、C₁～C₈アルキル基を有するビニルアルキルエーテル、スチレン、C₁～C₈カルボン酸のビニルエステル、(メタ)アクリルアミドおよびビニルピロリドンを含む。好ましくは、群(ii)からC₂～C₆オレフィン、C₁～C₄アルキル基を有するビニルアルキルエーテル、ビニルアセテートおよびビニルプロピオネートが使用される。

群(iii)は、C₁～C₈アルコールの(メタ)アクリルエステル、(メタ)アクリロニトリル、C₁～C₈アミンの(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミドおよびビニルイミダゾールを含む。

群(ii)のポリマーがビニルエステルを重合導入して含有する場合、該エス

テルは部分的または完全にビニルアルコール構造単位に加水分解して存在することができる。適当なコポリマーおよびターポリマーは、たとえばUS 3887806号ならびにDE-A 4313909号から公知である。

成分(B)に対するジカルボン酸のコポリマーとしては、とくに：

マレイン酸およびアクリル酸の、重量比100：90～95：5のコポリマー、とくに好ましくは100000～150000の分子量を有する重量比30：70～90：10のコポリマー；

マレイン酸、アクリル酸およびC₁～C₃カルボン酸

のビニルエステルからの、重量比10（マレイン酸）：90（アクリル酸+ビニルエステル）～95（マレイン酸）：10（アクリル酸+ビニルエステル）のターポリマー（その際アクリル酸対ビニルエステルの重量比は30：70～70：30の範囲内で変化しうる）；

マレイン酸とC₂～C₈オレフィンとの、モル比40：60～80：20のコポリマー（その際マレイン酸とエチレン、プロピレンまたはイソブテンの、モル比50：50のコポリマーがとくに好ましい）が適当である。

低分子量炭水化物または水素化炭水化物に対する不飽和カルボン酸のグラフトポリマー（US 5227446号、DE-A 4415623号およびDE-A 4313909号参照）も、成分(B)として同様に適当である。

この場合、適当な不飽和カルボン酸は、たとえばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸およびビニル酢酸ならびにアクリル酸およびマレイン酸からなる混合物であり、これらはグラフトすべき成分に対して40～95重量%の量でグラフトされる。

変性のため、グラフトすべき成分に対して、付加的に30重量%まで他のモノエチレン性不飽和モノマーが重合導入されて存在しうる。適当な変性モノマーは

、上記に記述した群(i i)および(i i i)のモノマーである。

グラフト基幹としては、酸または酵素による分解デンプン、イヌリンまたはセルロースのような分解多糖類、タンパク水解物およびマンニット、ソルビット、

アミノソルビットおよびN-アルキルグルカミンのような還元（水素化または還元アミノ化）分解多糖類ならびに $M_w = 5000$ までの分子量を有するポリアルキレングリコール、たとえばポリエチレングリコール、エチレンオキシド／プロピレンオキシドないしはエチレンオキシド／ブチレンオキシドないしはエチレンオキシド／プロピレンオキシド／ブチレンオキシドのブロックコポリマーおよびアルコキシ化された一価または多価 $C_1 \sim C_{22}$ アルコールも適当である（US 5756456号参照）。

好ましくは、この群からグラフトされた分解ないしは分解還元デンプンおよびグラフトされたポリエチレンオキシドが使用され、その際グラフト重合の際に、グラフト成分に対して、モノマー20～80重量%が使用される。グラフトのために、とくにマレイン酸およびアクリル酸の重量比90：10～10：90の混合物が使用される。

成分（B）として適当なポリグリオキシル酸は、たとえばEP-B0001004号、US5399286号、DE-A4106355号およびEP-A06

56914号に記載されている。ポリグリオキシル酸の末端基は種々の構造を有することができる。

成分（B）として適当なポリアミドカルボン酸および変性ポリアミドカルボン酸は、たとえばEP-A0454126号、EP-B0511037号、WO94/01486号およびEP-A0581452号から公知である。

成分（B）としては、殊にポリアスパラギン酸またはアスパラギン酸と他のアミノ酸、 $C_4 \sim C_{25}$ のモノカルボン酸または-ジカルボン酸および／または $C_4 \sim C_{25}$ のモノアミンまたは-ジアミンとの共縮合物が使用される。とくに好ましくは、リン含有酸中で製造された、 $C_6 \sim C_{22}$ のモノカルボン酸または-ジカルボン酸ないしは $C_6 \sim C_{22}$ のモノアミンまたは-ジアミンで変性されたポリアスパラギン酸が使用される。

成分（B）として適当な、クエン酸とヒドロキシカルボン酸またはポリヒドロキシ化合物との縮合物は、たとえばWO93/22362号およびWO92/16493号から公知である。かかるカルボキシ基含有縮合物は、通常1000

0まで、とくに5000までの分子量を有する。

さらに、成分(B)としてはエチレンジアミンジコハク酸、オキシジコハク酸、アミノポリカルボキシレート、アミノポリアルキレンホスホネートおよびポリグルタメートが適当である。

さらに、成分(B)に対して付加的に酸化デンプンを有機コビルダーとして使用することができる。

界面活性剤

適当なアニオン界面活性剤(C)は、たとえば8~22個、とくに10~18個の炭素原子を有する脂肪アルコールの脂肪アルコールスルフェート、たとえばC₉~C₁₁アルコールスルフェート、C₁₂~C₁₄アルコールスルフェート、セチルスルフェート、ミリスチルスルフェート、パルミチルスルフェート、ステアリスルフェートおよび獣脂アルコールスルフェートである。

他の適当なアニオン界面活性剤は、硫酸化エトキシ化C₈~C₂₂アルコール(アルキルエーテルスルフェート)ないしはその可溶性塩である。この種の化合物はたとえば、まずC₈~C₂₂アルコール、とくにC₁₀~C₁₈アルコール、たとえば脂肪アルコールをアルコキシ化し、引き続きアルコキシ化生成物を硫酸化することにより製造される。アルコキシ化のためには、とくにエチレンオキシドが使用され、その際アルコール1モルあたりエチレンオキシド2~50モル、とくに3~20モルが使用される。しかし、アルコールのアルコキシ化はプロピレンオキシド単独および場合によりブチレンオキシドを用いて実施することもできる。さらに、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドおよびブチレンオ

キシドまたはエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドおよびブチレンオキシドを含有するかかるアルコキシ化C₈~C₂₂アルコールも適当である。アルコキシ化C₈~C₂₂アルコールは、エチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位およびブチレンオキシド単位をブロックの形でまたはランダム分布で含有することができる。アルコキシ化触媒の種類により、広いかまたは狭いアルキレ

ンオキシド分布を有するアルキルエーテルスルフェートを得ることができる。

他の適当なアニオン界面活性剤は、 $C_8 \sim C_{24}$ アルカンスルホネート、とくに $C_{10} \sim C_{18}$ アルカンスルホネートのようなアルカンスルホネートならびに $C_8 \sim C_{24}$ カルボン酸のNa塩およびK塩のようなセッケンである。

他の適当なアニオン界面活性剤は、 $C_9 \sim C_{20}$ の線状アルキルベンゼンスルホネート(LAS)およびアルキルトルエンスルホネートである。

さらに、アニオン界面活性剤(C)としてなお、アルケンスルホネートおよびヒドロキシアルカンスルホネートおよびジスルホネートからなる混合物からも製造することのできる $C_8 \sim C_{24}$ オレフィンスルホネートおよびジスルホート、アルキルエステルスルホネート、スルホン化ポリカルボン酸、アルキルグリセリンスルホネート、脂肪酸グリセリンエステルスルホネート、アルキルフェノールポリグリコールエーテル

スルフェート、約20～50個のC原子を有するパラフィンスルホネート(天然資源から得られるパラフィンまたはパラフィン混合物に基づく)、アルキルホスフェート、アシルイセチオネート、アシルタウレート、アシルメチルタウレート、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸またはそのモノエステルまたはモノアミド、アルキルスルホコハク酸またはそのアミド、スルホコハク酸のモノエステルおよびジエステル、アシルサルコシネート、硫酸化アルキルポリグルコシド、アルキルポリグリコールカルボキシレートならびにヒドロキシアルキルサルコシネートも適当である。

アニオン界面活性剤は、洗剤にとくに塩の形で添加される。これら塩中の適当なカチオンは、アルカリ金属イオン、例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンおよびアンモニウムイオン、たとえばヒドロキシエチルアンモニウムイオン、ジ(ヒドロキシエチル)アンモニウムイオンおよびトリ(ヒドロキシエチル)アンモニウムイオンである。

成分(C)は、本発明による織物用洗剤配合物中にとくに3～30重量%、殊に5～15重量%の量で存在する。 $C_9 \sim C_{20}$ の線状アルキルベンゼンスルホネート(LAS)を一緒に使用する場合、これは通常10重量%まで、殊に8重量

%までの量で使用する。1部類のアニオン界面活性剤のみ、たとえば脂肪アルコールのみまたはアルキルベンゼンスルホネートのみを

単独で使うことができるが、種々の部類からなる混合物、たとえば脂肪アルコールスルフェートおよびアルキルベンゼンスルホネートからなる混合物も使うことができる。アニオン界面活性剤の個々の部類内で、異なる種の混合物も使うことができる。

非イオン界面活性剤 (D) としては、たとえば脂肪アルコールアルコキシレートまたはオキシアルコールアルコキシレートのようなアルコキシル化 $C_8 \sim C_{22}$ アルコールが適当である。アルコキシル化は、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび／またはブチレンオキシドを用いて実施することができる。この場合、上記に記述したアルキレンオキシド少なくとも2分子を付加して含有する全てのアルコキシル化アルコールが界面活性剤として使用できる。この場合でも、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび／またはブチレンオキシドのブロック重合体または記述したアルキレンオキシドをランダム分布で含有する付加生成物が挙げられる。アルコール1モルあたり、少なくとも1種のアルキレンオキシド2～50モル、とくに3～20モルが使用される。とくに、アルキレンオキシドとしてエチレンオキシドが使用される。アルコールは、とくに10～18個の炭素原子を有する。アルコキシル化触媒の種類により、広いかまたは狭いアルキレンオキシド分布を有するアルコキシレートを得ることができる。

他の部類の適当な非イオン界面活性剤は、 $C_6 \sim C_{14}$ アルキル鎖およびアルキレンオキシド単位5～30モルを有するアルキルフェノールエトキシレートのようなアルキルフェノールアルコキシレートである。

他の部類の非イオン界面活性剤は、アルキル鎖中に8～22個、とくに10～18個の炭素原子を有するアルキルポリグルコシドまたはヒドロキシアルキルポリグルコシドである。これらの化合物は、大抵1～20個、とくに1.1～5個のグルコシド単位を含有する。

他の部類の非イオン界面活性剤は、 $C_6 \sim C_{22}$ アルキル鎖を有するN-アルキ

ルグルカミドである。このような化合物は、たとえば還元アミノ化糖を相応する長鎖カルボン酸誘導体でアシル化することにより得られる。

さらに、非イオン界面活性剤 (D) として、なおエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび／またはブチレンオキシドからのブロックコポリマー (BASF AG の商品名 Pluronic[®] および Tetronic[®])、ポリヒドロキシ脂肪酸誘導体またはポリアルコキシ脂肪酸誘導体、たとえばポリヒドロキシ脂肪酸アミド、N-アルコキシ-またはN-アリールオキシ-ポリヒドロキシ脂肪酸アミド、脂肪酸アミドエトキシレート (殊に末端基閉鎖された) ならびに脂肪酸アルカノールアミドアルコキシレートが適当である。

る。

成分 (D) は、本発明による織物用洗剤配合物中に、とくに 1~20 重量%、殊に 3~12 重量%の量で存在する。非イオン界面活性剤の 1 部類のみ、殊にアルコキシ化 C₈~C₂₂ アルコールのみを単独で使うことができるが、異なる部類からの混合物も使うことができる。非イオン界面活性剤の個々の部類内で、異なる種の混合物も使うことができる。

記述した界面活性剤間の釣合いが本発明による洗剤配合物の効力にとり重要であるので、アニオン界面活性剤 (C) および非イオン界面活性剤 (D) はとくに 95:5~20:80、殊に 70:30~50:50 の重量比で存在する。

さらに、本発明による洗剤中にカチオン界面活性剤 (E) が含有されていてもよい。

カチオン界面活性剤としては、たとえばアルキルジメチルアンモニウムハロゲンイドのようなアンモニウム基含有界面活性化合物および一般式：



〔式中基 R~R³ はアルキル基、アリール基、アルキルアルコキシ基、アリールアルコキシ基、ヒドロキシアルキル (アルコキシ) 基、ヒドロキシアリール (アルコキシ) 基を表し、X は適当なアニオンである〕の化合物が適当である。

本発明による洗剤は場合により、側鎖の 1 つにアニ

オン基を含有する第二級アミンまたは第三級アミンの脂肪族誘導体、アルキルジメチルアミンオキシドまたはアルキル-またはアルコキシメチルアミンオキシドのような両性界面活性剤 (F) も含有することができる。

成分 (E) および (F) は、洗剤配合物中に 25% まで、とくに 3~15% 含有されていてもよい。

漂白剤

他の好ましい実施形において、本発明による織物用洗剤配合物は付加的に漂白剤 (G) 0.5~30 重量%、殊に 5~27 重量%、就中 10~23 重量% を含有する。例はアルカリ過ホウ酸塩またはアルカリ炭酸塩-過酸化水素化物 (perhydrate)、殊にナトリウム塩である。

使用できる有機過酸の 1 例は過酢酸であり、これはとくに営業上の織物洗濯または営業上のクリーニングにおいて使用される

有利に使用できる漂白剤または織物用洗剤組成物は、 $C_1\sim_{12}$ 過カルボン酸、 $C_8\sim_{16}$ ジ過カルボン酸、イミド過カプロン酸、またはアリールジ過カプロン酸を含有する。使用できる酸の好ましい例は、過酢酸、線状または枝分れオクタン-、ノナン-、デカン-またはドデカンモノ過酸、デカン-およびドデカンジ過酸、モノ-およびジ過フタル酸、-イソフタル酸、フタルイミド過カプロン酸およびテレフタロイルジ過カプ

ロン酸である。同様に、ポリマーの過酸、たとえばペルオキシ官能基が存在するアクリル酸基本構造単位を含有するものを使用することができる。過カルボン酸は、遊離酸としてまたは酸の塩、とくにアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩として使用することができる。これらの漂白剤 (G) は、場合により漂白活性化剤 0~15 重量%、とくに 0.1~15 重量%、殊に 0.5~8 重量% と組合せて使用される。カラー洗剤においては、漂白剤 (G) (存在するとき) は通例漂白活性化剤 (H) なしで使用される、さもないときは普通漂白活性化剤 (H) が一緒に存在する。

適当な漂白活性化剤 (H) は：

-ポリアクリル化糖、たとえばペンタアセチルグルコース；

ーアシルオキシベンゼンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、たとえばp-イソノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムまたはp-ベンゾイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム；

ーN，N-ジアシル化アミンおよびN，N，N'，N'-テトラアシル化アミン、たとえばN，N，N'，N'-テトラアセチル-メチレンジアミンおよびエチレンジアミン（TAED）、N，N-ジアセチルアニリン、N，N-ジアセチル-p-トルイジンまたは1，3-ジアセチル-5，5-ジメチルヒダントイン

のようなジアシル化ヒダントイン；

ーN-アルキル-N-スルホニルカルボキサミド、たとえばN-メチル-N-メシルアセトアミドまたはN-メチル-N-メシルベンズアミド；

ーN-アシル化環状ヒドラジド、アシル化トリアゾールまたはウラゾール、たとえばモノアセチル化マレイン酸ヒドラジド；

ーO，N，N-三置換ヒドロキシルアミン、たとえばO-ベンゾイル-N，N-スクシニルヒドロキシルアミン、O-アセチル-N，N-スクシニルヒドロキシルアミンまたはO，N，N-トリアセチルヒドロキシルアミン；

ーN，N'-ジアシルスルファミド、たとえばN，N'-ジメチル-N，N'-ジアセチルスルファミドまたはN，N'-ジエチル-N，N'-ジプロピオニルスルファミド；

ートリアシルシアヌレート、たとえばトリアセチルシアヌレートまたはトリベンゾイルシアヌレート；

ーカルボン酸無水物、たとえば安息香酸無水物、m-クロロ安息香酸無水物またはフタル酸無水物；

ー1，3-ジアシル-4，5-ジアシルオキシイミダゾリン、たとえば1，3-ジアセチル-4，5-ジアセトキシイミダゾリン；

ーテトラアセチルグリコールウリル（tetraacetyl glycoluril）およびテトラプロピオニルグリコールウリ

ル；

- ージアシル化2, 5-ジケトピペラジン、たとえば1, 4-ジアセチル-2, 5-ジケトピペラジン；
- ープロピレンジ尿素および2, 2-ジメチルプロピレンジ尿素のアシル化生成物、たとえばテトラアセチルプロピレンジ尿素；
- ー α -アシルオキシポリアシルマロンアミド、たとえば α -アセトキシー-N, N'-ジアセチルマロンアミド；
- ージアシルジオキソヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、たとえば1, 5-ジアセチル-2, 4-ジオキソヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン；
- ー2位にアルキル基、たとえばメチルまたは芳香族基、たとえばフェニルを有するベンゾ(4H)-1, 3-オキサジン-4-オンである。

漂白剤および漂白活性化剤からなる記載した漂白系は、場合によりなお漂白触媒を含有することができる。適当な漂白触媒は、たとえば第四級化イミンおよびスルホンイミンであり、これらはたとえばUS 5 360 569号およびEP-A 0 453 003号に記載されている。特に有効な漂白触媒は、たとえばWO 94/2 1777号に記載されているマンガン錯体である。かかる化合物は、それを洗剤配合物中で使用する場合、せいぜい1. 5重量%まで、殊に0. 5重量%までの量で混合される。同様に使用できる漂白触媒は、

本願と同日に提出され、名称“漂白剤および織物洗剤組成物用の漂白力増強剤”を有する出願に記載されたアミンである。

漂白剤、漂白活性化剤および場合により漂白触媒からなる記載された漂白系の外に、本発明による織物用洗剤配合物には、酵素による過酸化物遊離を有する系または光活性化漂白系の使用も考えられる。

酵素

他の好ましい実施形において、本発明による織物用洗剤配合物は付加的に酵素(J) 0. 05~4重量%を含有する。特に洗剤中に使用される酵素は、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼおよびセルラーゼである。配合される酵素とくに0. 1~1. 5重量%、とくに好ましくは0. 2~1. 0重量%の量が添加される。適当なプロテアーゼは、たとえばサビナーゼ(Savinase) およびエスペラー

ゼ (Esperase) (製造業者: Novo Nordisk) である。適当なりパーゼは、たとえばリポラーゼ (Lipolase; 製造業者: Novo Nordisk) である。適当なセルラーゼは、たとえばセルチーム (Celluzym; 製造業者: Novo Nordisk) である。漂白系の活性化のためにペルオキシダーゼの使用も可能である。個々の酵素または種々の酵素の組合せを使用することができる。場合により、本発明による織物用洗剤配合物はなお酵素安定剤、たとえばプロピオン酸カルシウム、ギ酸

ナトリウムまたはホウ酸またはその塩および／または酸化防止剤を含有することができる。

他の内容物

本発明による織物用洗剤配合物は、上述した主成分 (A) ~ (J) のほかに、なお次の他の通常の添加剤をそれに通常の量で含有することができる：

— 黒ずみ防止剤および他の汚れ分離ポリマー

洗剤のための適当な他の汚れ分離ポリマーおよび／または黒ずみ防止剤はたとえば：

ポリエチレンオキシドとエチレングリコールおよび／またはプロピレングリコールおよび芳香族ジカルボン酸または芳香族および脂肪族ジカルボン酸からのポリエステル；

片側で末端基封鎖されたポリエチレンオキシドと二価および／または多価アルコールおよびジカルボン酸からのポリエステルである。

このようなポリエステルは、たとえば US 3 5 5 7 0 3 9 号、GB-A 1 1 5 4 7 3 0 号、EP-A 0 1 8 5 4 2 7 号、EP-A 0 2 4 1 9 8 4 号、EP-A 0 2 4 1 9 8 5 号、EP-A 0 2 7 2 0 3 3 号および US 5 1 4 2 0 2 0 号から公知である。

他の適当な汚れ分離ポリマーは、ポリアルキレンオキシドに対するビニルエステルおよび／またはアクリル酸エステルの両親媒性グラフトポリマーまたは他のコポリマー (US 4 7 4 6 4 5 6 号、US 4 8 4 6 9

95号、DE-A3711299号、US4904408号、US4846994号およびUS4849126号参照)またはメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースのような変性セルロースである。

—移染防止剤 (color transfer inhibitor)、たとえばビニルピロリドン、ビニルミダゾール、ビニルオキサゾリドンまたは4-ビニルピリジン-N-オキシドの、15000~100000の分子量を有するホモ重合体および共重合体ならびにこれらのモノマーを基礎とする架橋微粒子ポリマー；

—非界面活性抑泡剤または泡立ち防止剤、たとえばオルガノポリシロキサンおよびそれと場合によりシラン化された極微小ケイ酸との混合物、ならびにパラフィン、ロウ、マイクロクリスタリンワックスおよびそのシラン化ケイ酸との混合物；

—錯生成剤 (有機コビルダーとしても働く)；

—蛍光増白剤；

—ポリエチレングリコール；

—香料または芳香剤；

—増量剤；

—無機充填剤、たとえば硫酸ナトリウム；

—配合助剤；

—溶解度改良剤；

—乳白剤および真珠光沢剤；

—染料；

—腐食防止剤；

—過酸化物安定剤；

—電解質。

本発明による洗剤配合物は、固体、つまり通常粉末または粒状または押出物形またはタブレット形で存在する。

本発明による粉末または粒状の洗剤は、60重量%まで無機充填剤を含有する。通常、このためには硫酸ナトリウムが使用される。とくに、本発明による洗

剤は、殊にコンパクトまたは超コンパクト洗剤の場合、たんに20重量%まで、とくに好ましくは8重量%までしか充填剤を含有しない。本発明による固体洗剤は、300～1300g/l、殊に550～1200g/lの範囲内の種々の嵩密度を有することができる。最近のコンパクト洗剤は、通例高い嵩密度を有しおよび粒状構造を示す。洗剤の所望の圧縮のためには、工業における慣例方法を使用することができる。

本発明による洗剤配合物は、通常の方法により製造し、場合により配合される。

次に、コンパクトヘビーデューティー洗剤およびカラー洗剤の代表的組成を記載する（パーセント値は、下記ならびに例においては重量に対するものであり；組成における括弧内の記載は好ましい範囲である）：

コンパクトヘビーデューティー洗剤（粉末または粒

状）の組成

少なくとも1種のアニオン界面活性剤（C）および少なくとも1種の非イオン界面活性剤（D）

1～60%（8～30%）

少なくとも1種の無機ビルダー（A）

5～50%（10～45%）

少なくとも1種の有機コビルダー（B）

0.1～20%（0.5～15%）

無機漂白剤（G）

5～30%（10～25%）

漂白活性化剤（G）

0.1～15%（1～8%）

漂白触媒 0～1%（最大0.5%）

移染防止剤 0.05～5%（0.2～2.5%）

本発明による汚れ分離剤 0.3～1.5%

酵素または酵素混合物（H）

0.1～4% (0.2～2%)

内容物の全量は100重量%である。

他の通常の添加剤：

硫酸ナトリウム、錯生成剤、ホスホネート、蛍光増白剤、香油、抑泡剤、黒ずみ防止剤、漂白安定剤カラー洗剤（粉末または粒状）の組成

少なくとも1種のアニオン界面活性剤（C）および
非イオン界面活性剤（D）

3～50% (8～30%)

少なくとも1種の無機ビルダー（A）

10～60% (20～55%)

無機漂白剤（G） 0～15% (0～5%)

移染防止剤 0.05～5% (0.2～2, 5%)

少なくとも1種の有機コビルダー（B）

0.1～20% (1～8%)

酵素または酵素混合物 0.2～2%

本発明による汚れ分離剤 0.2～1.5%

内容物の全量は100重量%である。

他の通常の添加剤：

硫酸ナトリウム、錯生成剤、ホスホネート、蛍光増白剤、香油、抑泡剤、黒ずみ防止剤、漂白安定剤

本発明による架橋窒素含有化合物（汚れ分離剤）は、洗剤中に0.05～5重量%、とくに0.1～4重量%、殊に0.2～2重量%の量で含有されている。

本発明を以下の実施例において詳細に説明する。

実施例

一般的方法1：

ポリエチレンジイミンまたはポリエチレンジイミン誘導体と分子量1500のポリエチレングリコールのビスグリシジルエーテルとの架橋

平均分子量1600のポリエチレングリコールのビスグリシジルエーテル（ま

たはそのビスクロロヒドリン)の20~22%濃度水溶液を70℃でポリエチレンイミンまたはその誘導体の25%濃度の水溶液に、

その反応溶液が粘度約500~1000mPasになるまで少量ずつ分けて添加する。溶液のpHを85%濃度のギ酸で7.5~8.0に調整する。

この一般的方法は、例えばポリエチレンイミンおよびそのアミド化生成物に適用することができる。

例A

分子量1500のポリエチレングリコールのビスグリシジルエーテルと架橋したエチレンイミン10モルからのポリエチレンイミン

エチレンイミン43g(1モル)および氷29gからなる60%濃度のエチレンイミン溶液をエチレンジアミン6.0g(0.10モル)、CO₂2.2g(0.05モル)および脱イオン水17gからなる触媒溶液に90℃で滴加する。次いで、この混合物を、アルキル化物質に関するプロイスマン試験* (Preussmann test) が陰性になるまで90℃で攪拌する。この方法で得られた生成物を一般的方法1により該ビスグリシジルエーテルと架橋させる。

例B

分子量1500のポリエチレングリコールのビスグリシジルエーテルと架橋したエチレンイミン20モルからのポリエチレンイミン

エチレンイミン43g(1モル)および氷29gからなる60%濃度のエチレンイミン溶液を、エチレンジアミン3.0g(0.05モル)、CO₂1.1g

(0.025モル)および脱イオン水17gからなる触媒溶液に90℃で滴加する。次いで、この混合物を、アルキル化物質に関するプロイスマン試験* が陰性になるまで90℃で攪拌する。この方法で得られた生成物を一般的方法1により該ビスグリシジルエーテルと架橋させる。

例C

ポリエチレンイミンの安息香酸でのアミド化(20:1)、分子量1500のポリエチレングリコールのビスグリシジルエーテルとの架橋

安息香酸 183.18 g (1.5 モル) を、例 A のように製造した無水のポリエチレンイミン (=30 当量、N) 1290 g に窒素下、140℃で少量ずつ分けて導入する。次いで、この混合物をその酸価が初期値の 5%未満になるまで 180℃で攪拌する。この方法で得られた生成物を一般的方法 1 によって該ビスグリシジルエーテルと架橋させる。

例 D

ポリエチレンイミンの安息香酸でのアミド化 (10:1)、分子量 1500 のポリエチレングリコールのビスグリシジルエーテルとの架橋

安息香酸 183.2 g (1.5 モル) を、例 B のように製造した無水のポリエチレンイミン (=15 当量、N) 645 g に窒素下、140℃で少量ずつ分けて導入した。反応温度を 180℃に上昇させ、かつその

酸価が初期値の 5%未満になるまで穏やかな窒素流下で生じた反応水を留出させる。この方法で得られた生成物を一般的方法 1 によって該ビスグリシジルエーテルと架橋させる。

一般的方法 2

テトラアミノプロピルエチレンジアミンおよびその誘導体と分子量 1500 のポリエチレングリコールのビスグリシジルエーテルとの架橋

分子量 1600 のポリエチレングリコールのビスグリシジルエーテル (またはそのビスクロロヒドリン) の約 20%濃度の水溶液を、反応溶液の粘度が約 500~1000 mPa s になるまで 25%濃度のテトラアミノプロピルエチレンジアミン水溶液に 70℃で少量ずつ分けて添加する。pH が 9 未満に低下した場合、NaOH (50%濃度) を pH が 10.5 に達するまで少量ずつ分けて添加する。

この方法はテトラアミノプロピルエチレンジアミン、その高級同族体および種々のアミド化度を有するそのアミド化生成物のために使用することができる。

例 E

分子量 1500 のポリエチレングリコールのビスグリシジルエーテルと架橋した N, N, N', N' -テトラアミノプロピル-1, 2-エチレンジアミン (N6

アミン)

N, N, N', N' -テトラシアノエチル- 1, 2

ーエチレンジアミンの製造:

アクリロニトリル 443 g (8.35 モル) を 90 分かけて水 1176 ml 中の 1, 2-エチレンジアミン 100 g (1.67 モル) の溶液に添加する。この間中、温度は 40℃ を超えてはならない。アクリロニトリルの添加が完了した後に、フラスコを 40℃ で 1 時間、更に 80℃ で 2 時間攪拌する。引き続き、過剰のアクリロニトリルを留去し、次いで水流ポンプまたは油ポンプの減圧を適用することによって水をほとんど留去する。テトラシアノエチル化エチレンジアミンをメタノールから再結晶させ、吸引により濾過する。収量は 478 g (1.58 モル) である。

N, N, N', N' -テトラアミノプロピル- 1, 2-エチレンジアミン (N6 アミン) の製造:

N, N, N', N' -テトラシアノエチル- 1, 2-エチレンジアミン 20 重量% および N-メチルピロリドン 80 重量% の混合物 400 ml/h ならびにアンモニア 3500 ml/h を、水素圧 200 バール下に 130℃ で 5 l 固定床反応器中の組成 CoO 90 重量%、MnO 5 重量%、P₂O₅ 5 重量% の固定床触媒 4 l 上に通過させる。減圧下での N-メチルピロリドンの除去および分別蒸留 (沸点: 6 ミリバールで 218℃) によって、N, N, N', N' -テトラアミノプロピル- 1, 2-エチレンジアミン (N6 アミン) が収率 95% で得られる。生成物を ¹³C および ¹H N

MR ならびに質量分光法によって純度および反応の完了状態に関して調査する。

この方法によって得られた生成物を一般的方法 2 によって該ビスグリシジルエーテルと架橋させる。

(* プロイスマン試験 = アルキル化化合物に関する試験、手順は J. エプスタイン他 (J. Epstein et al., *Analyt. Chem.* 27 (1955) 1435) および R. プロイスマン他 (R. Preussmann et al., *Arzneimittelforsch.* 19 (1969) 1059) によって記

載されている)

洗浄試験

本発明による化合物の防汚効果 (soil release effect) を、ランダー-オ-メーター (Launder-O-meter) 中、洗浄試験において標準化した条件下で決定した。試験のために洗剤配合物 (表4の組成物I) を使用した。同様に、洗剤配合物I I ~ X Iの使用も本発明により可能である。

最初に、洗剤配合物Iを本発明による化合物を使用せずに、引き続き例A~Eからの本発明による化合物を洗剤の全重量の2重量%濃度で使用して調査した。試験布を洗剤配合物Iとこれらの添加剤を使用して3回前洗浄 (前洗浄; 洗浄条件は以下参照)、乾燥させ、かつ使用されたエンジンオイル0.2gで汚染した。オイル斑を14時間エージングさせた。次いで、試験布を再び洗剤配合物Iと添加剤とを使用して洗浄 (主洗浄) し、かつ汚れの解離を決定した。

洗浄条件

機械: A t l a s 社 (シカゴ) のランダー-オ-メーター

洗浄浴液: 250ml

洗浄時間: 60℃で30分

洗剤量: 6g / l

水の硬度: 3ミリモル; C a : M g が4 : 1

浴液比: 1 : 12.5

試験布: コットン221、P E S 850、P E S / コットン65 : 53のブレン
ド布

洗浄結果

洗浄結果を決定するために、洗浄前の試験布の反射率 (R_0)、主洗浄前の汚染試験布の反射率 ($R_{前}$) および主洗浄後の汚染試験布の反射率 ($R_{後}$) を決定した。次いで、%汚垢除去 (%soil release) を以下の式:

$$\% \text{汚垢除去} (\%SR) = (R_{後} - R_{前}) / (R_0 - R_{前}) \times 100$$

を使用して決定した。

より高い%汚垢除去は、斑がより良好に除去されたことを意味する。斑の完全

な除去は100%に相当する。ここで極めて重要な点は、本発明による化合物を含有する洗剤配合物と含有しない洗剤配合物での%污垢除去の違いである。本発明による化合物を含有する際の%污垢除去と含有しない際の%污垢除去でのより

大きな違いは、本発明による化合物の添加により洗剤配合物の洗浄結果がより大きく改善されたことを意味する。洗浄試験の結果を表1および2に示す。

表 1

本発明による化合物2%の添加による污垢除去の改善
布：ポリエステル PES 850

例	R前	R後	差	%污垢除去
使用せず	23.6	50.5	26.9	45.3
A	24.1	64.4	40.3	68.5
B	25.4	65.8	40.4	70.3
C	24.7	96.2	44.5	76.4
D	24.6	67.7	43.1	73.8
E	25.1	64.5	39.4	68.2

表 2

1次洗浄効果と防汚効果との区別
布：ポリエステル PES 850

例	様式	R前	R後	%污垢除去	%SR使用 - %SR不使用
A	使用/不使用	22.4	55	53.8	13.2
	不使用/使用	23.8	44.5	34.9	-5.7
D	使用/不使用	23.7	63.7	67.4	26.8
	不使用/使用	23.8	46.4	38.2	-2.4
E	使用/不使用	23.9	60.2	61.4	20.8
	不使用/使用	23.8	47.2	39.5	-1.1

* : %SR_{不使用} = 40.6

例A～Eの本発明による化合物が洗浄中に污垢除去を明確に改善することは表1および2から明らかである。洗浄後の布の白度（R_後）は本発明による化合物の添加により極めて改善される。

表2に示される結果は、改善された污垢除去が防汚効果であって、純粋な1次洗浄効果ではないということを明確にしている。該表に基づく一連の試験において、2種の異なる適用変法を実施した：

様式1：洗剤と添加剤を使用して3回前洗浄し、洗剤の中に添加剤を使用しないで主洗浄（汚染後）する（＝使用／不使用）。

様式2：洗剤中に添加剤を使用しないで3回前洗浄し、洗剤と添加剤を使用して主洗浄（汚染後）する（＝不使用／使用）

様式1において、洗剤を使用するが添加剤を使用し

ない前洗浄および主洗浄での試験と比較して污垢除去（%SR_{不使用}）が改善されるならば、防汚効果が達成されている。様式2において、污垢除去が改善されるならば、1次洗浄効果が達成されている。改善された污垢除去は様式1によってのみ達成できるので、本発明による生成物によって達成される効果は防汚作用から誘導されるということが表2の結果から明らかである。

同様に、架橋ポリアミンを、相応しているが架橋していないポリアミンと組み合わせ使用した。結果を表3に示す。

表 3

非架橋ポリアミンと架橋ポリアミンとの組合せの添加
による汚垢除去の改善
その都度、試験物質 2 % + 2 %

例	コットン			ブレンド布			ポリエステル		
	R前	R後	%SR	R前	R後	%SR	R前	R後	%SR
不使用	22.7	63	69.4	25.4	60.1	60.3	19.2	41.9	35.9
A + A'	21.6	65.9	74.4	21.9	64.5	96.8	16.4	55.2	58.9
C + C'	21.8	67.8	77.9	24.8	70.9	79.3	18.3	62	68.4
E + E'	21.7	68.3	78.7	24.3	70.8	79.3	19.3	56.3	59.2
C + OA	21.9	77.3	94	21.7	71.2	80.8	19.4	74	86.9

A' = 例 A、非架橋

C' = 例 C、非架橋

E' = 例 E、非架橋

OA = オクチルアミン

架橋ポリアミンおよび非架橋ポリアミンの混合物を、全ての一般のテキスタイル、例えばコットン、ポリエステルおよびコットンとポリエステルのブレンド布を洗浄するために有利に使用できるということが表 3 に示される結果から明らかである。

表 4

先和配合物の組成

成分	組成 (%)											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
直鎖状C ₁₂ -アルキルベンゼンスルホネート(Na塩)	9		11	11	11							
C ₁₂ -C ₁₈ -アルキルスルフェート	1.5	9	1	1		8	8	10	10	10		8
C ₁₂ 脂肪アルコール×2EOスルフェート												2
オレイルサルコシンNa塩											9	
C ₁₂ -C ₁₈ 脂肪アルコール×4EO												3
C ₁₂ -C ₁₈ 脂肪アルコール×7EO		7				7	7					
C ₁₃ -C ₁₅ オキソアルコール×7EO	7		6	6	6						8	
C ₁₆ -C ₁₈ -グルカミド												4
C ₁₂ -C ₁₆ -アルキルポリグルコシド								9	9			
C ₈ -C ₁₈ -脂肪メチルテトラグリコールアミド										9		
セツケン	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	2
Naメタシリケート×5.5H ₂ O								3	3	3	3	

成分	組成 (%)										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
ケイ酸マグネシウム	1	1	2	2	2	3	3				
ケイ酸ナトリウム			2	2	2	3	3				
セオライト A	45	45	40	40	40	36	20	30	30	30	20
セオライト P							10				
層状ケイ酸塩 SKS6											15
炭酸ナトリウム	7	7	6	6	6	12	10	8	8	8	
クエン酸ナトリウム	12	12				5					5
クエン酸ナトリウム × 2H ₂ O			18	18	18						
MGDA トリ-Na							5	5	5		
ホスホネート				1						1	2
TAED						4	4	4	4	4	5
過ホウ酸ナトリウム × 4H ₂ O									20		
過ホウ酸ナトリウム × 1H ₂ O								14.4		14.4	14.4
過炭酸ナトリウム						15	15				15
カルボキシメチルセルロース	1	1	1	1	1	1.5	1	1.2	1.2	1.2	1
リパーゼ	0.2	0.2			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
プロテアーゼ	0.3	0.3			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
セルラーゼ	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫酸ナトリウム	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3

成分	組成 (%)											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
ポリマー (AA/MAコポリマー)	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5
防汚ポリマー	2	1		1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
移染防止剤	1.5		1	1	1	0.5						
水	全100	全100	全100	全100	全100	全100	全100	全100	全100	全100	全100	全100

酵素安定化作用

本発明による化合物の酵素安定化作用を試験するためには、これらを液体洗剤配合物中に導入し、これにプロテアーゼを添加した。25日および50日後に、

洗浄試験を汚染試験布を使用して実施した。酵素が添加されていない洗剤配合物および酵素が添加されているが本発明による化合物が添加されていない洗剤配合物が比較のために使用された。

洗浄試験は試験布の色の濃さの測定およびA. クード (A. kud, Seifen, Oele, Fette, Wachse, 119 (1993), 590-594) に記載される方法による色の濃さからの一次洗浄効果 A_{abs} の決定によって評価する。

試験条件

貯蔵：

液体洗剤配合物のための貯蔵温度：30℃

酵素：プロテアーゼ、Savinase® 16 L (Novo Nordisk社製)

酵素量：Savinase 16 L 0.4%

貯蔵時間：50日

洗浄条件：

機械：ランダー-オ-メーター

汚染布：CFT AS 10 2.5 g (顔料/オイル/牛乳)

バラスト布 (ballast fabric)：コットン 5.0 g

洗剤：以下の製剤X I I

量：4.0 g/l

液の量：250 g

洗浄温度：20℃

水の硬度：3ミリモル/l

Ca/Mg比：4.0 : 1.0

洗浄時間：15分

洗剤配合物X I I：

直鎖状アルキルベンゼンスルホネート 19.5

ヤシ油脂肪酸 8.3

C_{13/15}オキシアルコールエトキシレート 16.8

エタノール	0.7	
1, 2-プロパンジオール	11.0	
エタノールアミン	9.4	
クエン酸	4.8	
S o k o l a n [®] C P 5		0.9
D e q u e s t [®] 2 0 0 6		1.0
(M o n s a n t o 社製)		
S a v i n a s e [®] 1 6 L		0.4

(または酵素なしの比較試験では0)

本発明によるポリマー 2.5

(またはポリマーを使用しない比較試験では0)

結果を以下の表5に示す。

表 5
酵 素 安 定 化 試 験 の 結 果

試験	貯蔵【日】	酵素量【%】	ポリマー	ポリマー量【%】	一次洗浄効果Aabs【%】
1	25	-	-	-	38
2	25	0.4	-	-	55
3	25	-	C	2.5	37
4	25	0.4	C	2.5	66
5	50	-	-	-	41
6	50	0.4	-	-	46
7	50	0.4	C	2.5	68

ポリマーとして例Cからのポリマーを使用した。表5の結果は、ポリマーを添加しない試験と比較して、本発明による架橋化合物の使用によって、長期の貯蔵における酵素活性の明確な改善が達成されることを示す。本発明による化合物を使用せずに液体洗剤を30℃で50日間貯蔵した後、プロテアーゼ作用はほぼ完全に失われていたが、化合物Cを含有する製剤においては50日後になお高いプロテアーゼ活性を有する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 97/05744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D3/37 C08G73/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 25 620 A (BASF AG) 10 February 1994 see page 2, line 30 - page 3, line 5 see page 5, line 9 - line 26; claims ---	1-3, 7-9
X	EP 0 158 260 A (HENKEL KGAA) 16 October 1985 see claims 1, 3, 4 ---	1-3, 7, 8, 10
X	US 3 200 106 A (W.J. DICKSON ET AL) 10 August 1965 see column 1, line 22 - line 61; claims ---	1-3
A	DE 19 22 450 A (HENKEL & CIE GMBH) 5 November 1970 see claims --- -/--	1-5, 7, 8, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 1998

Date of mailing of the international search report

08/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No.

PCT/EP 97/05744

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 21 65 900 A (HENKEL & CIE GMBH) 5 July 1973 cited in the application see claims ---	1-5,7,8, 10
X	DE 42 44 194 A (BASF AG) 30 June 1994 see the whole document -----	9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05744

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4225620 A	10-02-94	WO 9403576 A EP 0652936 A US 5639723 A	17-02-94 17-05-95 17-06-97
EP 0158260 A	16-10-85	DE 3413292 A JP 60229999 A US 4634544 A	17-10-85 15-11-85 06-01-87
US 3200106 A	10-08-65	US 3259578 A US 3259586 A US 3262791 A US 3265512 A	05-07-66 05-07-66 26-07-66 09-08-66
DE 1922450 A	05-11-70	AT 303933 A BE 749745 A CH 514671 A FR 2044755 A GB 1268314 A NL 7004629 A US 3663444 A	15-11-72 29-10-70 31-10-71 26-02-71 29-03-72 04-11-70 16-05-72
DE 2165900 A	05-07-73	NONE	
DE 4244194 A	30-06-94	AT 154051 T CA 2145667 A DE 59306701 D WO 9414873 A EP 0675914 A ES 2102197 T FI 953134 A JP 8507796 T US 5641855 A	15-06-97 07-07-94 10-07-97 07-07-94 11-10-95 16-07-97 22-06-95 20-08-96 24-06-97

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

- (72) 発明者 ユルゲン デッカー
ドイツ連邦共和国 D-67346 シュパイ
ヤー マルティンールターーシュトラーセ
8
- (72) 発明者 ヴォルフガング パウルス
ドイツ連邦共和国 D-55128 マインツ
ヴィリー ヴォルフ シュトラーセ 10
- (72) 発明者 ディーター ベック
ドイツ連邦共和国 D-67117 リムブル
ガーホーフ ツェベリンシュトラーセ 3
- (72) 発明者 ユルゲン アルフレート ルクス
ドイツ連邦共和国 D-67150 ニーダー
キルヒェン ローラヴァイアーヴェーク
10
- (72) 発明者 ベアーテ エーレ
ドイツ連邦共和国 D-67071 ルートヴ
ィヒスハーフェン パーターーパロッフ
ィオーヴェーク 43

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年5月12日(2005. 5. 12)

【公表番号】特表2001-502735(P2001-502735A)

【公表日】平成13年2月27日(2001. 2. 27)

【出願番号】特願平10-518948

【国際特許分類第7版】

C 0 8 G 73/02

C 1 1 D 3/37

【F I】

C 0 8 G 73/02

C 1 1 D 3/37

【手続補正書】

【提出日】平成16年7月30日(2004. 7. 30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】補正の内容のとおり

【補正方法】変更

【補正の内容】

手 続 補 正 書

平成 16 年 7 月 30 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示

平成 10 年 特 許 願 第 518948 号



2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト

3. 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋2丁目7番4号

ドクトル・ゾンデルホフ法律事務所

電話 03 (3503) 3303 (代表)

氏 名 (6181) 弁理士 矢 野 敏 雄



4. 補正により増加する請求項の数 0

5. 補正の対象書類名

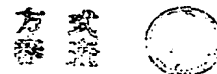
請求の範囲

6. 補正対象項目名

請求の範囲

7. 補正の内容

別紙の通り



請 求 の 範 囲

1. 水に可溶または分散性であり、
(a) 少なくとも3個のNH基を含有する化合物を
(b) NH基と反応する少なくとも二官能価架橋剤で架橋することにより得られる架橋窒素含有化合物を混加することを含む、洗剤および清浄剤の汚れ分離作用および／または酵素安定作用を改善する方法。

2. 化合物(a)が、オリゴアミンおよびポリアミン、ポリアルキレンポリアミン、ポリアミドアミン、(ポリ)エチレンイミンでグラフトされたポリアミドアミン、およびその混合物からなる群から選択される、請求項1記載の方法。

3. 架橋剤(b)が、ハロゲン不含架橋剤

(1) ポリエポキシド

(2) エチレンカルボネート、プロピレンカルボネートおよび／または尿素、

(3) モノエチレン性不飽和カルボン酸およびそのエステル、アミドおよび無水物、少なくとも二塩基性カルボン酸またはポリカルボン酸、およびそのエステル、アミドおよび無水物、

(4) ポリエーテルジアミン、アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン、二官能価または多官能価アルコール、アルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、官能化ポリエステルまたはポリアミドまたはその混合物と、モノエチレン性不飽和カルボン酸またはそのエステル、アミドまたは無水物との反応の生成物であって、官能基として少なくとも2個のエチレン性二重結合、カルボキサミド基、カルボキシシル基またはエステル基を有する反応生成物

(5) 少なくとも2個のアジリジノ基を含有する、ジカルボン酸エステルとエチレンイミンとの反応の生成物、

(6) クムレンおよびポリヘテロクムレン、

(7) β -ケトエステル、 β -ケト酸および β -ケトアルデヒド、

(8) 官能化グリシジルエーテル、

ハロゲン含有架橋剤

(9) ポリハロゲンイド、

(10) グリシジルハロゲンイド、

(11) クロロホルメートおよびクロロ酢酸誘導体、

(12) エピクロロヒドリン、グリセロールクロロヒドリン、ポリエーテルジクロロヒドリン化合物、

(13) ホスゲン

またはその混合物からなる群から選択されている、請求項1または2記載の方法。

4. 化合物(a)が、請求項8による一般式(I I)のアミンまたは5~50の重合度を有するポリエチレンイミンから選択されていて、架橋剤(b)が300~3000の重量平均分子量を有するポリエチレングリコールのビスグリシジルエーテルである、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

5. 化合物(a)がN, N, N', N' -テトラアミノプロピルー1, 2-エチレンジアミンである、請求項4記載の方法。

6. 請求項4または5のいずれか1項に定義されたような少なくとも1種の架橋窒素含有化合物および少なくとも1種の界面活性剤を包含する洗剤または清浄剤。

7. 付加的に少なくとも1種の酵素を包含する、請求項6記載の洗剤または清浄剤。

8. 式(I I)



[式中基 R^1 は $(R^2R^2)N-(CH_2)_n$ 基であり、

基 R^2 は水素原子または $(R^3R^3)N-(CH_2)_n$ 基であり、

基 R^3 は水素原子または $(R^4R^4)N-(CH_2)_n$ 基であり、

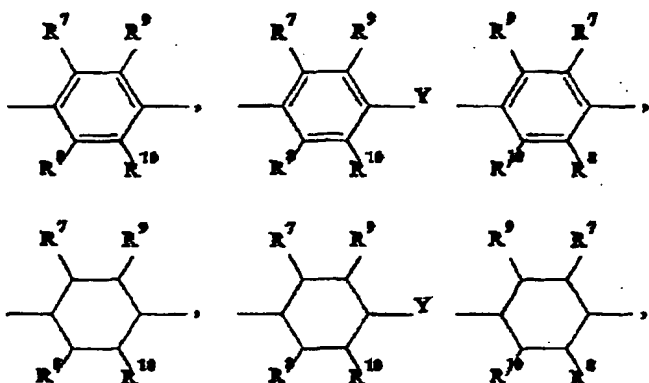
基 R^4 は水素原子または $(R^5R^5)N-(CH_2)_n$ 基であり、

基 R^5 は水素原子または $(R^6R^6)N-(CH_2)_n$ 基であり、

基 R^6 は水素原子であり、

nは2、3または4であり、および

基Xは次の基：



$-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_3-NR^{11}-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_1-[O-(CH_2)_k]_m-O-(CH_2)_1-C_{2-20}$ -アルキレン,

のいずれかであり、ここで

基Yは酸素原子、 $CR^7R^9C=O$ または SO_2 基であり、

pは2～20からの整数であり、

lおよびkは互いに独立に2～6からの整数であり、mは1～40からの整数であり、

基 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は互いに独立に水素原子または $C_1\sim 6$ アルキル基であり、

および基 R^{11} は $C_1\sim 20$ アルキル、 $C_2\sim 20$ ジアルキルアミノ- $C_2\sim 10$ アルキル、 $C_1\sim 10$ アルコキシ- $C_2\sim 10$ アルキル、 $C_2\sim 20$ ヒドロキシアルキル、 $C_3\sim 12$ シクロアルキル、 $C_4\sim 20$ シクロアルキルアルキル、 $C_2\sim 20$ アルケニル、 $C_4\sim 30$ ジアルキルアミノアルケニル、 $C_3\sim 30$ アルコキシアルケニル、 $C_3\sim 20$ ヒドロキシアルケニル、 $C_5\sim 20$ シクロアルキルアルケニル、アリールまたは非置換かまたは $C_1\sim 8$ アルキル、 $C_2\sim 8$ ジアルキルアミノ、 $C_1\sim 8$ アルコキシ、ヒドロキシル、 $C_3\sim 8$ シクロアルキルおよび/または $C_4\sim 12$ シクロアルキルアルキルにより1～5回置換された $C_7\sim 20$ アリールアルキル基であるか、または2個の基 R^{11} は一緒に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよび $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ からのような窒素または酸素によって中断されていてもよいアルキレン鎖または1～100個のイソブチレン単位を

有するポリイソブチレンを形成する]のアミンを、請求項1、3または4に定義したような少なくとも1種の架橋剤(b)で架橋することにより得られる水溶性架橋生成物。

9. 一般式(I I)のアミンがN, N, N', N' -テトラアミノプロピルー1, 2-エチレンジアミンである、請求項8記載の水溶性架橋生成物。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.